

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 1978-76798A

DERWENT-WEEK: 197843

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Easily crosslinked fluorocarbon! polymer contg. iodine
bound to chain - with vinylidene! fluoride and opt. other
fluoro-olefin! units, useful as sealant adhesive and
paint

INVENTOR: SUZUKI, T; TATEMOTO, M ; TOMODA, M

PRIORITY-DATA: 1977JP-0040543 (April 8, 1977)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
DE 2815187 A	October 19, 1978	N/A	000 N/A
DE 2815187 C	June 29, 1989	N/A	000 N/A
FR 2386561 A	December 8, 1978	N/A	000 N/A
GB 1603481 A	November 25, 1981	N/A	000 N/A
GB 1603482 A	November 25, 1981	N/A	000 N/A
IT 1109128 B	December 16, 1985	N/A	000 N/A
JP 53125491 A	November 1, 1978	N/A	000 N/A
JP 60018535 B	January 30, 1985	N/A	000 N/A
JP 85052173 B	November 18, 1985	N/A	000 N/A
JP 88041928 B	August 19, 1988	N/A	000 N/A
US 4243770 A	January 6, 1981	N/A	000 N/A

INT-CL (IPC): C08F002/00, C08F008/18, C08F014/18, C08F210/00,
C08F214/18, C08F291/00, C08F293/00, C08J003/24, C08K005/02,
C08K005/05, C08L027/12, C08L053/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2815187A

BASIC-ABSTRACT:

Easily cross-linked fluoropolymer (I) has a polymer chain with segment(s)
contg. units of vinylidene fluoride (VDF) and opt. other fluoroolefin(s). It

contains 0.001-10 wt. % I atom(s) released by an iodised cpd. of the formula R_fI_x (where R_f is an (un)satd. 1-8C (chloro)-fluorocarbon gp. $x=1$ or 2), a fragment of the iodised cpd., from which the I atom has been released being bound to the polymer chain.

(I) is produced by polymerisation of VDF and opt. other fluoroolefin(s) in the presence of free radicals and the iodised cpd. or its reaction prod. with the monomer(s) in one or more stages. The other fluoroolefins are C_2F_4 , C_2F_3Cl , C_2HF_3 , C_3H_3F , C_3F_6 , C_3HF_5 , perfluoro(m)ethyl vinyl ether) and perfluoro(propyl vinyl ether).

(I) can be used as plastics material, sealant, adhesive or paint in fields where resistance to heat, oil chemicals solvents, etc. is necessary. Its mol. wt. and compsn. can be controlled easily. In an example a polymer was prepd. from VDF, C_3F_6 and $CF_2(CFClCF_2I)_2$, using $(NH_4)_2S_2O_8$ as initiator.

公開特許公報

昭53—125491

⑤Int. Cl. ²	識別記号	⑥日本分類	庁内整理番号	④公開 昭和53年(1978)11月1日
C 08 F 14/18		26(3) B 12	6911—45	
C 08 F 2/00		26(3) A 102	7133—45	発明の数 2
C 08 F 2/38		26(3) A 4	7160—45	審査請求 未請求
C 08 K 5/00	CAF	25(1) C 122	6970—48	
C 08 L 27/12		25(1) A 271	7438—48	(全 16 頁)

④硬化容易な含フッ素ポリマーおよびその硬化
用組成物

②特 願 昭52—40543
②出 願 昭52(1977)4月8日
⑦発 明 者 建元正祥
茨木市花園2丁目4—18
同 鈴木武
長岡京市柴の里1—84
同 友田正康

高槻市高垣町60番4号
⑦発 明 者 古川泰義
寝屋川市池田南町9番19号
同 植田豊
茨木市片桐町9番10号
⑦出 願 人 ダイキン工業株式会社
大阪市北区梅田8番地 新阪急
ビル
⑦代 理 人 弁理士 青山葆 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

硬化容易な含フッ素ポリマーおよびその硬化用
組成物

2. 特許請求の範囲

1. ラジカル発生源および

一般式: $Rf \cdot Ix$

(ただし、式中、 Rf は飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基またはクロロフルオロ炭化水素基であり、 x は Rf の結合手の数であつて、1以上の整数である。)

で表わされるアイオダイド化合物の存在下に、炭素数2～8の含フッ素エチレン性不飽和化合物(および炭素数2～4のフッ素を含まないエチレン性不飽和化合物)からなるモノマーの少なくとも1種を重合させて得られる含フッ素ポリマーであつて、該ポリマー中に0.001～1.0重量%のヨウ素を結合することを特徴とする、硬化容易な含フッ素ポリマー。

2. ポリマー中に結合するヨウ素の量が0.01～

5重量%である前記第1項記載の含フッ素ポリマー。

3. Rf が炭素数1～8の飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基またはクロロフルオロ炭化水素基である前記第1または2項記載の含フッ素ポリマー。

4. x が1または2である前記第1～3項のいずれかに記載の含フッ素ポリマー。

5. Rf が飽和のフルオロ炭化水素基またはクロロフルオロ炭化水素基である前記第1～4項のいずれかに記載の含フッ素ポリマー。

6. Rf が不飽和のフルオロ炭化水素基またはクロロフルオロ炭化水素基であつて、 x が1である前記第1～4項のいずれかに記載の含フッ素ポリマー。

7. ポリマー鎖中に2種以上のセグメントが存在する前記第1～4項のいずれかに記載の含フッ素ポリマー。

8. ビニリデンフルオリドのホモポリマー、またはビニリデンフルオリドおよびこれと共重合

し得る少くとも1種の他のフルオロオレフィンのランダムコポリマーを実質的に含む第1～4項のいずれかにまたは7項記載の含フッ素ポリマー。

9.(A)ラジカル発生源および

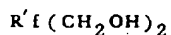
一般式： $Rf \cdot I \cdot x$

(ただし、式中、 Rf は飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基またはクロロフルオロ炭化水素基であり、 x は Rf の結合手の数であつて、1以上の整数である。)

で表わされるアイオダイド化合物の存在下に、炭素数2～8の含フッ素エチレン性不飽和化合物(および炭素数2～4のフッ素を含まないエチレン性不飽和化合物)からなるモノマーの少くとも1種を重合させて得られる含フッ素ポリマーであつて、該ポリマー中に0.001～10重量%のヨウ素を結合するポリマーと、

(B)成分(A)の100重量部当り0.05～10重量部の、有機パーオキサイド、ポリアミンまたはその塩類、エノール型水酸基を有するポリヒドロキシ化合物または一般式： $R'f(CH_2OH)_2$ (た

14.架橋剤がエノール型水酸基を有するポリヒドロキシ化合物または一般式：



(ただし、式中、 $R'f$ は炭素数1～20のポリフルオロアルキレン基またはパークロロフルオロアルキレン基である。)

で表わされるジヒドロキシ化合物もしくはこれらのアルカリ金属塩である前記第9項記載の組成物。

15.架橋剤がポリチオールまたはそのアルカリ金属塩である前記第9項記載の組成物。

16.受酸剤として2価の金属酸化物または水酸化物を使用する前記第9項記載の組成物。

17.促進剤として三級アミン、3置換アミジンまたは5置換グアニジンもしくはこれらの有機酸塩、無機酸塩、四級アンモニウム塩または四級ホスモニウム塩を使用する前記第9項記載の組成物。

18.架橋助剤もしくは共架橋剤として多官能性化合物を使用する前記第12項記載の組成物。

3.発明の詳細な説明

本発明は硬化容易な含フッ素ポリマー、特に分

し、式中、 $R'f$ は炭素数1～20のポリフルオロアルキレン基またはパークロロフルオロアルキレン基である。)で表わされるジヒドロキシ化合物もしくはこれらのアルカリ金属塩、およびポリチオールまたはそのアルカリ金属塩から選ばれた少くとも1種の架橋剤を含むことを特徴とする含フッ素ポリマーの硬化用組成物。

10.成分(A)が、ポリマー鎖中に2種以上のセグメントが存在する含フッ素ポリマーである前記第9項記載の組成物。

11.成分(A)が、ビニリデンフルオリドのホモポリマー、またはビニリデンフルオリドおよびこれと共重合し得る少くとも1種の他のフルオロオレフィンのランダムコポリマーを実質的に含む含フッ素ポリマーである前記第9項記載の組成物。

12.架橋剤が有機パーオキサイドである前記第9項記載の組成物。

13.架橋剤がポリアミンまたはその塩類である前記第9項記載の組成物。

子中に特定量のヨウ素を結合する硬化容易な含フッ素ポリマーに関する。また本発明はかかる含フッ素ポリマーを含む硬化用組成物にも関するものである。

エラストマー状ないし非エラストマー状の含フッ素ポリマーは、その特性を広く生かすために、しばしば架橋される場合がある。架橋は含フッ素ポリマーの機械的性質、耐液体性、耐クリープ性などの性能を高めるのに特に有効である。従つて、架橋が容易かつ簡単に行なわれることは大きな利益をもたらす。

本発明は、合成上分子量や組成分布の調節などにおいて比較的自由的な作為性を有しており、分子中にある量のヨウ素を結合する含フッ素ポリマー(エラストマー状ないし非エラストマー状を含む。)であつて液状領域から固体状領域に至るものが、架橋源の存在下に容易かつ簡単に硬化することを見出して完成された。

すなわち、本発明は、ラジカル発生源および一般式：

R f . I x

(ただし、式中、Rfは飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基またはクロロフルオロ炭化水素基であり、xはRfの結合手の数であつて、1以上の整数である。)

で表わされるアイオダイド化合物の存在下に、炭素数2〜8の含フッ素エチレン性不飽和化合物(および炭素数2〜4のフッ素を含まないエチレン性不飽和化合物)からなるモノマーの少くとも1種を重合させて得られる含フッ素ポリマーであつて、該ポリマー中に0.001〜10重量%のヨウ素を結合することを特徴とする硬化容易な含フッ素ポリマー、該含フッ素ポリマーと架橋剤を必須成分として含有する硬化用組成物にかかるものである。

ここに、「ヨウ素を結合する」とは、含フッ素ポリマー鎖中の炭素にヨウ素が結合していることを云い、ヨウ素が結合している炭素は原則として末端炭素であるが、末端炭素と末端炭素以外の炭素の両方に結合していることもまれにあり得る。

このアイオダイド化合物の炭素-ヨウ素結合は、比較的弱い結合であつて、ラジカル発生源の存在下容易にラジカル的に開裂し、生じたラジカルの反応性が高いためモノマーが付加生長反応を起こし、しかる後アイオダイド化合物からヨウ素を引抜くことにより反応を停止して、分子末端の炭素にヨウ素が結合する含フッ素ポリマーが得られる。また、このようにして生成した含フッ素ポリマー末端とヨウ素の結合は、ラジカル発生源の存在下に再び容易にラジカル化され、生じたラジカルが同様の反応性を有するので、上記含フッ素ポリマーの存在下に順次モノマーを他の種類のモノマーに変え、さらに1回もしくは複数回重合を行うことにより、各重合工程において前記の場合と同様にモノマーを生長付加反応せしめ、上記の各モノマー種に応じたセグメントの2種以上が化学的に結合しかつヨウ素を結合する含フッ素セグメント化コポリマーが得られる。なお、このような含フッ素セグメント化コポリマーおよびその製法については、特開昭51-78030号明細書に

一般にヨウ素が末端炭素に結合していることは効果的に架橋に寄与するという特長になり得る。

本発明の含フッ素ポリマーにおいては、ポリマー中に結合するヨウ素の量は、ポリマーの分子量によつて左右されるが、通常は約0.001重量%以上であつて、最高約10重量%であることが必要であり、好ましくは約0.01〜5重量%であるべきである。ポリマー中に結合するヨウ素の量が上記0.001重量%以下の場合は、ポリマーの硬化が不充分であり、また上記10重量%以上の場合は、耐熱性などの点でポリマーの性質が劣ってくる。ポリマー分子当りの結合ヨウ素の数は本質的に1以上であつて、上記10重量%の結合ヨウ素量を超えない範囲にあるならば、特に制限されない。

ヨウ素を結合する含フッ素ポリマーは、ラジカル発生源および前記一般式のアイオダイド化合物の存在下に、前記のモノマーを溶液、懸濁または乳化重合の形態で重合することによつて製造することができる。

詳細な記述がある。

このように、本発明の含フッ素ポリマーは、実質的に単一種類のポリマー鎖からなるホモポリマーまたはランダムコポリマーの場合は勿論のこと、実質的に2種以上のセグメントが化学的に結合したポリマー鎖からなるセグメント化コポリマーの場合をも包含するものであつて、特に後者は、一般のブレンド手法では達成することのできない種々の興味ある性質をも示す。

すなわち、本発明の含フッ素ポリマーには、①炭素数2〜8の含フッ素エチレン性不飽和化合物の少くとも1種を構成単位とするホモポリマーまたはランダムコポリマー鎖からなるもの、②該含フッ素エチレン性不飽和化合物の少くとも1種、およびこれまたはこれらと共重合し得る炭素数2〜4のフッ素を含まないエチレン性不飽和化合物の少くとも1種を構成単位とするランダムコポリマー鎖からなるもの、③上記①のポリマー鎖の少くとも2種がセグメントとして化学的に結合するセグメント化コポリマー鎖からなるもの、④上記

②のポリマー鎖の少くとも2種がセグメントとして化学的に結合するセグメント化コポリマー鎖からなるもの、⑤上記①のポリマー鎖の少くとも1種と、上記②のポリマー鎖の少くとも1種とがセグメントとして化学的に結合するセグメント化コポリマー鎖からなるもの、⑥上記①または②のポリマー鎖をセグメントとして少くとも1種を含み、これに上記フッ素を含まないエチレン性不飽和化合物の少くとも1種を構成単位とするポリマー鎖を、セグメントとして化学的に結合するセグメント化コポリマー鎖からなるものが、いずれも含まれる。なお、含フッ素セグメント化コポリマーにおいて、個々のセグメントが2種以上のモノマーからなる場合は、モノマーの種類が同じで、その割合が異なるだけでもよい。また、各構成セグメントはセグメント化コポリマーの全体にわたり、必ずしも相互に常に異なる必要はなく、要するにセグメント化コポリマー中に少くとも2種のセグメントが存在し、かつ少くとも1種は含フッ素セグメントが存すればよい。

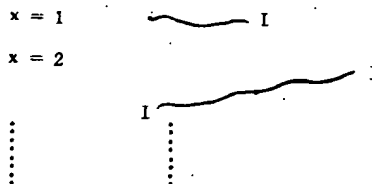
となるものと考えられる。ただし、 \cdot はRfを示す。

前記一般式のアイオダイド化合物は、1または複数個のヨウ素を結合したものであつて、重合条件下に副反応を起して有効性を損わない程度に安定なものである。Rfは飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基またはクロロフルオロ炭化水素基（いずれの基も $-O-$ 、 $-S-$ 、 $RfN-$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H$ などの官能基が結合されていることがある。）であつて、通常は炭素数1~8のものである。さらに、ヨウ素に隣接する炭素が少くとも1つのフッ素またはパーフルオロ炭化水素基を有することが好ましい。一般には、ポリマーの合成原料としての入手容易性などからみて、前記一般式においてxが1または2のアイオダイド化合物が使用される。

アイオダイド化合物としては、モノヨウドパーフルオロメタン、モノヨウドパーフルオロエタン、モノヨウドパーフルオロプロパン、モノヨウド

本発明の含フッ素ポリマーの典型的な一例を模式的に表示すれば、

Rfが飽和基の場合：

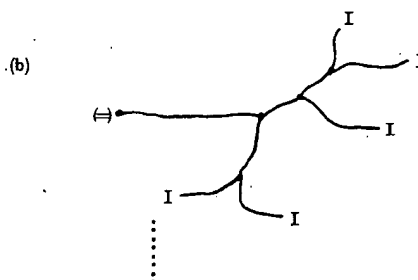


Rfが不飽和基の場合（不飽和基が1個）：

x = 1



または



ルオロブタン、1-ヨウドパーフルオロ（1,1-ジメチルエタン）、モノヨウドパーフルオロペンタン〔たとえば1-ヨウドパーフルオロ（4-メチルブタン）〕、1-ヨウドパーフルオロ-n-ノナン、モノヨウドパーフルオロシクロブタン、2-ヨウドパーフルオロ（1-シクロブチル）エタン、モノヨウドパーフルオロシクロヘキサン、モノヨウドトリフルオロシクロブタン、モノヨウドジフルオロメタン、モノヨウドモノフルオロメタン、2-ヨウド-1-ハイドロパーフルオロエタン、3-ヨウド-1-ハイドロパーフルオロプロパン、モノヨウドモノクロロジフルオロメタン、モノヨウドジクロロモノフルオロメタン、2-ヨウド-1,2-ジクロロ-1,1,2-トリフルオロエタン、4-ヨウド-1,2-ジクロロパーフルオロブタン、6-ヨウド-1,2-ジクロロパーフルオロヘキサン、4-ヨウド-1,2,4-トリクロロパーフルオロブタン、1-ヨウド-2,2-ジハイドロパーフルオロプロパン、1-ヨウド-2-ハイドロパーフルオロプロパン、モノヨウドトリ

フルオロエチレン、3-ヨウドパーフルオロプロペン-1、4-ヨウドパーフルオロペンテン-1、4-ヨウド-5-クロロパーフルオロペンテン-1、2-ヨウドパーフルオロ(1-シクロブテニル)エタン、1,3-ジヨウドパーフルオロ-n-プロパン、1,4-ジヨウドパーフルオロ-n-ブタン、1,3-ジヨウド-2-クロロパーフルオロ-n-プロパン、1,5-ジヨウド-2,4-ジクロロパーフルオロ-n-ペンタン、1,7-ジヨウドパーフルオロ-n-オクタン、1,2-ジ(ヨウドジフルオロメチル)パーフルオロシクロブタン、2-ヨウド-1,1,1-トリフルオロエタン、1-ヨウド-1-ハイドロパーフルオロ(2-メチルエタン)、2-ヨウド-2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン、2-ヨウドパーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテル、2-ヨウドパーフルオロエチルパーフルオロイソプロピルエーテル、3-ヨウド-2-クロロパーフルオロブチルパーフルオロメチルチオエーテ

ルシクロプロピレン)、パーフルオロアレ、 α,β,β -トリフルオロスチレン、パーフルオロスチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル類〔たとえばパーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)〕、ポリフルオロアクリル酸、ポリフルオロビニル酢酸、ポリフルオロビニルエーテルスルホン酸、ポリフルオロジエン類などが例示される。また、これら含フッ素エチレン性不飽和化合物と共重合し得るフッ素を含まないエチレン性不飽和化合物としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、カルボン酸ビニルエステル〔たとえば酢酸ビニル〕、ビニルエーテル〔たとえばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル〕などが例示される。

本発明の硬化特性によつて特に好ましい含フッ素ポリマーは、ビニリデンフルオリドのホモポリマー、またはビニリデンフルオリドおよびこれと共重合し得る少くとも1種の他のフルオロオレフィンのランダムコポリマーを実質的に含むものであつて、就中最も好適なものとしては、①1

ル、3-ヨウド-4-クロロパーフルオロ酪酸などが例示される。

これらのアイオダイド化合物は、適宜公知の方法により製造することができる。たとえば、2-ヨウドパーフルオロプロパンはフッ化カリウムの存在下にヘキサフルオロプロパンをヨウ素と反応させることにより、また1,5-ジヨウド-2,4-ジクロロパーフルオロ-n-ペンタンは3,5-ジクロロパーフルオロ-1,7-ヘプタン二酸の銀塩をヨウ素と反応させることにより、さらにまた4-ヨウド-5-クロロパーフルオロ-1-ペンテンはパーフルオロ-1,4-ペンタジエンに塩化ヨウ素を反応させることにより製造することができる。

含フッ素エチレン性不飽和化合物としては、たとえばテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、ビニルフルオリド、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、パーフルオロシクロブチレン、パーフルオロ(メ

0モル%以上のビニリデンフルオリド単位を含み、平均分子量が約8000~400000の範囲にある前記ホモポリマーまたはランダムコポリマーである場合であり、また②該ホモポリマーまたはランダムコポリマーをセグメントとして少くとも10重量%含み、これに本発明のモノマーを実質的構成単位とする他の含フッ素セグメントが1種以上結合した平均分子量が約4000000以下のセグメント化コポリマーである場合が挙げられる。ここに前記他のフルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニルフルオリド、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)などが例示される。

含フッ素ポリマー製造時のラジカル発生源としては、光または熱が好ましい。光としては赤外~紫外領域、就中化学紫外線を含まない程度のものが用いられる。化学紫外線はヨウ素結合以外の結

合からもラジカルを生成することがあり、前記作為的なポリマーを合成する上では必ずしも理想的ではない。熱のみで開始する場合は少くとも100℃以上、好ましくは200℃以上の温度が必要である。イオン化放射線も使用できるが、本来無差別にラジカルを生成するので、上記の観点より好ましいものではない。またその他、無機または有機の過酸化化合物、アゾ化合物、有機金属化合物、金属などのラジカル開始剤が重合の形態により適宜用いられる。これらラジカル開始剤として、上記の観点よりみて好ましいのは、過硫酸塩、過酸化水素、 $(Rf'CO)_2O_2$ 、 $Rf'OOORf'$ 、 $(Rf')_3COOC(O)OC(Rf')_3$ 、 N_2F_2 、 $Rf'-N=N-Rf'$ 、 $HgRf'_2$ 、 Li 、 K 、 Na 、 Mg 、 Zn 、 Hg 、 Al 等(ただし、 Rf' は同一または異なるポリフルオロアルキル基である。)が例示できる。

重合温度は、ラジカル反応が生じ、生成ポリマー鎖の熱分解が起こらない範囲で自由に選ばれるが、通常-20~150℃程度が採用される。

用いられる。必要な乳化剤の量は、一般に水に対して5重量%以下である。適当な公知の連鎖移動剤もまた用いることは自由であるが、一般に好ましくない。

本発明においては、ヨウ素を結合する限り、エラストマー、非エラストマーを問わず、液状ないし固体状の含フッ素ポリマーがいずれも使用できる。また、本発明のある種の含フッ素ポリマーは、当該ポリマーを溶解し得る溶剤(たとえば後記の参考例で示す溶剤)に溶かし、35℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)が0.01以上であり、好ましくは0.15~2.0の範囲のものである。

本発明のヨウ素結合ポリマーは種々の架橋源の存在下に、前記の特色ある硬化を行なう。~~架橋源の存在下、前記の特色ある硬化を行なう。~~架橋源としては、放射線(γ線、電子線、α線、β線、X線など)、紫外線などの高エネルギー電磁波も用いられるが、望ましくは有機パーオキサイド化合物、ポリアミン化合物、ポリヒドロキシ化合

ただし、ラジカル開始源として熱を用いるときは、さらに高温度が採用され、250℃程度の温度が必要となることもある。

重合圧力は何ら制限されないが、一般に重合に関与するモノマーの自生圧力またはそれ以下の圧力が採用される。

溶液重合の溶媒としては、勿論連鎖移動の起こり難いものがよく、たとえば $\begin{matrix} \text{CF}_3 \\ | \\ \text{F} \\ | \\ \text{CF}_3 \end{matrix}$ 、 CF_2 、 $ClCF_2Cl$ 、 $CF_2ClCFCl_2$ 、 $H(CF_2)_nH$ 、 F 、 $CF_3O(C_2F_4O)_nCF_2CF_3$ 、 $N(C_4F_9)_3$ などが有利に使用される。

乳化重合の形態で行なう場合には、一般に乳化剤を使用することが望ましい。ただし、生成ポリマーが構造的に界面活性効果を有する場合、例えば界面化学的に適度の親水基、 $-COOM$ 、 $-OH$ 、 $-SO_3M$ (MはH、金属、その他のカチオン)を適当な位置に含有する場合などにおいては、乳化剤の使用は必ずしも必要ではない。乳化剤としては、含フッ素系の乳化剤、たとえば含フッ素カルボン酸、含フッ素スルホン酸などの塩類が有効に

8字記入

物、ポリチオール化合物などの架橋剤が用いられる。使用量は通常、ポリマー100部(重量部を示す)に対して0.05~10部程度であるが、好ましくは1.0~5部である。

有機パーオキサイド化合物としては、一般には熱や酸化還元系の存在で容易にパーオキシラジカルを発生するものが良く、たとえば1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキシド、ジ-1-ブチルパーオキシド、1-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、α,α'-ビス(1-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシ-3、ベンゾイルパーオキシド、1-ブチルパーオキシベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、1-ブチルパーオキシマレイン酸、1-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどを

例示することができる。就中、好ましいものはジアルキルタイプの化合物である。一般に活性-O-O-の量、分解温度などから種類ならびに使用量が選ばれる。

また、有機パーオキサイド化合物を用いるときは、架橋助剤もしくは共架橋剤を適宜併用することにより著しい効果がみられる。この架橋助剤もしくは共架橋剤は、パーオキシラジカルとポリマーラジカルとに対して反応活性を有するものであれば原則的に有効であつて、特に種類は制限されない。好ましいものとしては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジプロパルギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタルアミドが挙げられる。使用量は、ポリマー100部に対して0.1~10部が好ましく、より好ましくは0.5~5部の割合である。また、ブレンド共架橋することのできるものとしてシリコンオイル、シリコンゴム、エチレン

／酢酸ビニル共重合体、1,2-ポリブタジエン、フルオロシリコンオイル、フルオロシリコンゴム、フルオロホスファゼンゴム、ヘキサフルオロプロピレン／エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン／プロピレン共重合体などのポリマーも使用できる。また、本発明の含フッ素ポリマーであつて、末端ヨウ素の反応性を利用して、脱ヨウ化物反応によりオレフィン構造を取り得るものも、ブレンド共架橋することができるものとして使用できる。使用量については、特に制限されないが、本質的に含フッ素ポリマーの性質を損う範囲まで増大させるべきではない。

ポリアミン化合物としては、分子中に2個以上の塩基性窒素を結合する一級アミンまたは二級アミンであり、多くの場合はこれらを塩の形にして反応性をマイルドになるように調整したものを使用する。これらの具体例には、アルキレンジアミン類が一般的で、うちエチレンジアミンカーバメート、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、4,4'-ジアミノシクロヘキシルメタンカーバメート

などが比較的良好に使用され、また、N,N'-ジシナミリデン-1,6-ヘキサメチレンジアミンなどのシツフ塩もよく用いられる。その他、塩基性の乏しいポリアミン芳香族化合物も他の塩基性化合物と併用させることにより好ましく用いることができる。これら他の塩基性化合物としては、例えばジフェニルゲアニジン、ジ-オ-トリグアニジン、ジフェニルチオウレア、2-メルカプトイミダゾリンなどの他、合成ゴム用の促進剤であつて分子内に-NH₂および／または-NH-を有する化合物であり、さらには2価の金属水酸化物などである。ポリアミン化合物の使用量は好ましくはポリマー100部に対して0.5~5部程度である。

ポリヒドロキシ化合物としては、エノール型水酸基-C-OHを有するポリヒドロキシ化合物、または式R'f(CH₂OH)₂(ただし、式中、R'fは炭素数1~20のポリフルオロアルキレン基またはパークロフルオロアルキレン基である。)で表わされるジヒドロキシ化合物、またはこれらのアルカリ金属塩もしくはこれらの混合物が適宜

に用いられる。

これら化合物の好ましい例としては、ヒドロキノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、HOCH₂(CF₂)₃CH₂OH、HOCH₂CF₂CFH(CF₂)₃CFHCF₂CH₂OH、HOCH₂CH₂CH₂(CF₂)₃CH₂CH₂CH₂OH、HOCH₂CF₂CH₂(CF₂)₃CH₂CF₂CH₂OH、もしくはこれら化合物のアルカリ金属塩などが挙げられる。

ポリチオール化合物としては、通常脂肪族または芳香族ジチオール類が用いられ、好適な例としては、ジメルカプトジメチルエーテル、ジメルカプトメチルサルファイド、1,6-ヘキサンジチオール、エチレンビスメルカプトアセテート、1,5-ナフタレンジチオール、4,4'-ジメチルカプトジフェニル、もしくはこれらの化合物のアルカリ

金属塩などが挙げられる。

本発明のポリマーの硬化は以上の架橋源の他に受酸剤として2価の金属酸化物または水酸化物の存在下に行われる。2価の金属酸化物または水酸化物としては、Ca、Mg、Pb、Znなどの酸化物または水酸化物が例示され、これらが複塩構造をとつたものも有用である。これらの化合物は受酸剤としての効果の他に架橋反応性、機械的性質、耐熱性の向上を目的とするものでもある。またその他架橋促進剤として、三級アミン、3置換アミジン、5置換グアニジンまたはこれら化合物の有機酸もしくは無機酸塩、第四級アンモニウム塩、または第四級ホスホニウム塩を必要に応じて使用することができる。これらの架橋促進剤については特開昭51-56854号明細書、特開昭47-1387号明細書および特開昭47-191号明細書に記載されている。さらに、本発明ポリマーの脱ヨウ素の目的でNa、K、Ag、Cuなどの1価金属の弱酸塩類などが使用できる。

その他また、ポリマーを着色させるための顔料

次に、参考例、対照例、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、参考例は実施例で使用する本発明に係る含フッ素ポリマーの製造例、および対照例は比較例で使用するポリマーの製造例である。

特開昭53-125491(8)

、充填剤、補強剤などが用いられる。通常、よく用いられる充填剤または補強剤としてカーボンブラック、 TiO_2 、 SiO_2 、クレー、タルクなどが無機物の例として挙げられ、有機物の例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライド、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオライド共重合体などの含フッ素ポリマーが挙げられる。

これら硬化成分の混合分散手段としては、材料の粘弾性や形態に応じて適当な方法が採用され、固体状の場合は通常のオープンロール、粉体ミキサーが用いられ、液状の場合は適宜通常のミキサーが用いられる。勿論、固体状の成分を溶剤に溶解または分散させて分散混合することもできる。

本発明の含フッ素ポリマーは、一般成形材料、ジラント、接着剤、塗料などとして、耐熱性、耐油性、耐薬品性、耐溶剤性などの要求される個所に有効に使用される。

参考例1

(1) 3000 ml 内容積耐圧反応槽に純水1500 ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム7.5 gを入れ、内部空間をフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン(以下VdF/HFPと略す)(45/55モル比)混合ガスで充分置換後、14 kg/cm²Gに加圧し $\text{CF}_2(\text{CFC}_2\text{CF}_2\text{I})_2$ 0.5 ml(25℃)を注入し、攪拌下に3.0℃として過硫酸アンモニウム(以下APSと略す)3%水溶液10 mlを圧入した。約1時間の誘導時間後、圧力降下が起るので、13 kg/cm²Gまで低下したとき、VdF/HFP(78/28モル比)混合ガスで15 kg/cm²Gに再加圧し、以後このやり方で13~15 kg/cm²Gの圧力範囲で重合を継続した。1.08時間後急速降温、放圧して重合を停止した。

なお、7時間の時点においてAPSの0.5重量%水溶液10 mlを圧入したが、重合速度は僅かに加速された程度では重合中一定であつた。生成デイスパーション中の固形物含有量は11重量%であつた。

(2) 同反応槽に(1)で得られたデイスパージョン 500 ml と純水 500 ml を入れ、前操作は(1)と同様にした後、APS の 0.2 重量% 水溶液 10 ml を圧入して重合を開始した。重合速度は(1)より粒子数が希釈しただけ遅くなった。4 時間毎に APS の 0.2 重量% 水溶液 5 ml を圧入するやり方で 14 時間反応させたのち、急冷、放圧して重合を停止した。生成デイスパージョン中の固形物含有率は 20.8 重量% で、これを氷結凝析、水洗、乾燥して得られるゴム状ポリマーのメチルエチルケトン溶剤での極限粘度 $[\eta]$ は 1.09 であつた。

(3) 同反応槽に(2)で得られたデイスパージョン 400 ml と純水 600 ml を入れ、空間をテトラフルオロエチレン (TFE) で充分置換後、室温で攪拌下に 9.5 kg/cm² G まで加圧し、続いて TFE/エチレン (55/45 モル比) 混合モノマーを追加圧入しながら 3 時間反応を継続した。この間次第に重合速度の低下が認められた。生成デイスパージョンの固形物含有量は 8.8 重量% で、これを氷結凝析、水洗、乾燥して得られるゴム状粉末は

度は $[\eta] = 0.34$ (dl/g, 35℃) であつた。

(2) 次に同じ反応槽において(1)の生成デイスパージョン 550 ml と純水 450 ml を入れ、APS を添加しない以外は全く同様にして重合を 4.5 時間行つた。重合速度は最初のデイスパージョンを希釈しただけ遅くなり、明白にデイスパージョン中のポリマー粒子数と比例関係が認められた。生成デイスパージョン中の固形物濃度は 2.4 重量% であり、氷結凝析後、水洗、乾燥して得られたゴムのヨウ素含有量は 0.051 重量%、メチルエチルケトンを溶剤とする極限粘度 $[\eta] = 0.86$ (dl/g, 35℃) であつた。

(3) 同じ反応槽に(2)のデイスパージョン 500 ml と純水 500 ml を入れ、(2)と同様に操作して 14.5 時間の重合を行つた。この間重合速度はほぼ一定であつたが、僅かに速度低下の傾向が見られるので開始後 4 時間毎に 0.4 重量% APS 水溶液 6 ml を追加圧入した。生成デイスパージョン中の固形物濃度は 3.7 重量% でゴムのメチルエチルケトンを溶剤とする極限粘度 $[\eta] = 1.51$ (dl/g

特開昭53-125491(9)
アセトンに不溶であつた。なお、TFE/エチレン系ポリマー鎖セグメントの割合は 1:3 重量% であつた。

参考例 2

(1) 3000 ml 内容積耐圧反応槽に純水 1500 ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム 7.5 g を入れ、内部空間を VdF/HFP (45/55 モル比) 混合ガスで充分置換後、1.4 kg/cm² G に加圧し CF₂(CFC₂CF₂I)₂ 0.5 ml (25℃) を注入し、攪拌下に 80℃ とし APS 10% 水溶液 10 ml を圧入した。直ちに重合は開始し、圧力降下が起るので、1.3 kg/cm² G まで低下したとき VdF/HFP (78/22 モル比) 混合ガスで 1.5 kg/cm² G に再加圧し、以後このやり方で 1.3 ~ 1.5 kg/cm² G の圧力範囲で重合を継続した。2 時間後急速降温、放圧して重合を停止した。生成物は泡立ちの著しい白色半透明のデイスパージョンで固形物濃度は 1.1 重量% で氷結凝析後、水洗、乾燥して得られるゴムのヨウ素含有量は 0.31 重量%、メチルエチルケトンを溶剤とする極限粘

度は $[\eta] = 0.34$ (dl/g, 35℃) であつた。

(4) 同じ反応槽に(2)で得られるデイスパージョン 500 ml と純水 500 ml を入れ、空間を VdF で充分置換後開始剤を添加することなく 80℃ にして 2.2 kg/cm² G に加圧すると、直ちに重合が開始し、50 分ののちに 2.4 kg/cm² G の圧力降下を生じた。この時点で急速降温、放圧によつて重合を停止した。生成物は水性デイスパージョンで、固形物含有量は 1.5 重量% で、氷結凝析、水洗、乾燥後得られたポリマーは粘着性の少ないゴム状粉末でヨウ素含有量が 0.047 重量%、ジメチルホルムアミドを溶剤とする極限粘度 $[\eta] = 1.26$ (dl/g, 35℃) であつた。PVdF セグメントの含有量は 9.7 重量% で熱アセトンに溶解した。

(6) 同じ反応槽に(3)で得られるデイスパージョン 500 ml と純水 500 ml を入れ、(4)と同様にして重合を始めた。20 分の経過後圧力降下が起らないので APS 0.2 重量% 水溶液 10 ml を圧入したところ、直ちに圧力降下が始まり、80 分後 5 kg/cm² G 降下した。この時点で重合を停止した。生

成デイスパージョンの固形物濃度は23重量%で水結凝析、水洗、乾燥後得られる粉末状ゴムのジメチルアセトアミドを溶剤とする極限粘度 $[\eta]$ = 1.64 (dl/g, 35℃)であつた。なお、PVdFセグメントの含有量は12重量%に相当する。

(6) 同じ反応槽に(3)で得られたデイスパージョン250 mlと純水750 mlを入れ、空間TFEで充分置換後室温で攪拌下に9.3 Kg/cm²に加圧し、続いてVdFで12.2 Kg/cm²まで加圧後速やかに70℃に昇温させ(14 Kg/cm²)、APSの0.1重量%水溶液10 mlを圧入したところ、直ちに圧力降下が始まった。11分後12.3 Kg/cm²まで低下したところで急速降温、放圧し、重合を停止した。生成デイスパージョンを凝析、洗浄、乾燥して得られるゴムは熱アセトンにも殆んど溶解しなかつた。TFE/VdF系セグメント含有率は10重量%であり、そのセグメント内でのTFE/VdFモノマー比は75/25(モル比)であつた。

(2) 3000 ml内容の耐圧反応槽に上記(1)のデイスパージョン1000 mlと純水500 mlを入れ、空間をHFP/VdF/TFE(37.0/46.5/16.5モル比)混合ガスで充分置換後14 Kg/cm²に加圧し、速やかに80℃に昇温、攪拌下にAPS20%相当の同水溶液を圧入すると直ちに圧力降下が始まった。HFP/VdF/TFE(17.0/65.5/17.5モル比)の混合ガスで圧力を補充しながら、途中4時間毎にAPS20%相当を追加して計16時間継続後、急速降温、放圧し、反応を停止した。生成デイスパージョンの濃度は26重量%で、これより採取したゴムのヨウ素含有量は0.095重量%であつた。

(3) 内容積3000 mlの耐圧反応槽に上記(1)のデイスパージョン500 mlと純水500 mlを入れ、内部空間をVdFで充分置換後80℃において22 Kg/cm²に加圧し、続いて攪拌下にAPSの0.5重量%水溶液6 mlを圧入して重合を開始した。圧力降下が直ちに始まるのでVdFで圧力を補充しながら、1.5時間重合を継続してから、室温ま

参考例3

(1) 35 Kgの水を収容できる耐圧反応槽に脱ミネラル純水15 Kg、パーフルオロオクタン酸アンモニウム0.075 Kgを入れ、攪拌下に内部空間をHFPで充分置換後、55/45のモル比のHFP/VdF混合モノマーを80℃において12 Kg/cm²に加圧し、同時に2-ヨウドパーフルオプロパン(以下6FIと略す)0.024 Kgを圧入した。しかるのち、APS0.01 Kgを0.05 Kgの純水に溶解して圧入した。重合反応は直ちに始まり、圧力の低下が起るので、21/79のモル比のHFP/VdFモノマー混合ガスにて補充する方法で圧力を保持しながら反応を継続した。

6FIは反応の極く初期(全反応の10%程度)において殆んど消費された。5時間後、放圧し、反応を終つた。内容物は白色水性デイスパージョンでポリマーの濃度は13重量%、これを水結して凝析後水洗して得られるものはHFP含有量20モル%でヨウ素含有量は0.38重量%であつた。

で温度を下げ、同時に放圧し、重合を終了した。

生成物は白色のデイスパージョンで、一部凝析物が見られた。このデイスパージョンから常法により205 gのポリマー粉末を採取した。なお、得られたポリマー中のヨウ素含有量は0.12重量%であつた。

参考例4

(1) 3000 ml内容の耐圧反応槽に純水1500 ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム7.5 gを入れ、内部空間をVdF/HFP(45/55モル比)混合ガスで充分置換後、14 Kg/cm²にCF₂=CF(CF₂CF(CF₂Cl)1 ml(25℃)を注入し、攪拌下に80℃とし、APS10%水溶液10 mlを圧入した。直ちに重合は開始し、圧力降下が起るので13 Kg/cm²まで低下したときVdF/HFP(78/22モル比)混合ガスで15 Kg/cm²に再加圧し、以後このやり方で13~15 Kg/cm²の圧力範囲で重合を継続した。2.5時間後急速降温、放圧し、重合を停止した。

生成物は白色水性デイスパージョンで固形物含

量は1.1重量%で、得られるゴムのヨウ素含有量は0.53重量%で、メチルエチルケトンを溶剤とする極限粘度は $[\eta] = 0.28$ (dl/g, 35℃)であつた。

(2)次に同じ反応槽において、(1)の生成デイスパージョン500mlと純水500mlを入れ、APSを添加しない以外は全く同様にして重合を8.5時間行つた。生成デイスパージョン中の固形物濃度は2.0重量%で、得られるゴムのヨウ素含有量は0.11重量%、メチルエチルケトンを溶剤とする極限粘度 $[\eta]$ は0.59 (dl/g, 35℃)であつた。

参考例5

(1)3000ml内容の耐圧反応槽に純水1500ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム7.5gを入れ、内部空間をHFP/VdF/TFE(37.0/46.5/16.5モル比)混合ガスで充分置換後12kg/cm²に加压し、CF₂=CFCF₂CFI CF₂Cl 1ml(25℃)を注入し、攪拌下に80℃としてAPS 10%水溶液10mlを圧入した。

200mlと純水800mlを入れ、APSを添加せずに70℃においてTFEで5kg/cm²に加压して重合を開始した。直ちに圧力降下が観察され、8分後に4.5kg/cm²になつたのでさらにTFEで加压し、10分後に4kg/cm²になつたところで放圧し重合を終了した。

得られたデイスパージョンから常法によりゴム状ポリマーの粒状物が得られた。このポリマーはメチルエチルケトンには殆んど溶解しなかつた。なお、TFEセグメントの含有量は1.8重量%で、ヨウ素含有量は0.10重量%であつた。

参考例6

内容積8000mlの耐圧反応槽に純水1500ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム30gを入れ、内部空間をVdFで充分置換後、6FIを0.5ml(25℃)を注入し、続いて80℃において21kg/cm²に加压、さらにAPS 0.4重量%水溶液10mlを圧入した。直ちに圧力降下が始まるのでVdFを圧入して圧力を補充しながら、重合を4時間継続した。

直ちに重合は開始し、圧力降下が起るので11kg/cm²まで低下したときHFP/VdF/TFE(17.0/65.5/17.5モル比)混合ガスで12kg/cm²に再加圧し、以後このやり方で11~12kg/cm²の圧力範囲で重合を継続した。2時間後急速降温、放圧して重合を停止した。

生成物は白色水性デイスパージョンで、固形物含量は1.2重量%で、得られるゴムのヨウ素含有量は0.48重量%、メチルエチルケトンを溶剤とする極限粘度 $[\eta] = 0.30$ (dl/g, 35℃)であつた。

(2)次に同じ反応槽において(1)の生成デイスパージョン500mlと純水500mlを入れ、APSを添加しない以外は全く同様にして重合を6.5時間行つた。生成デイスパージョン中の固形物濃度は1.9重量%で、得られるゴムのヨウ素含有量は0.13重量%で、メチルエチルケトンを溶剤とする極限粘度 $[\eta]$ は1.10 (dl/g, 35℃)であつた。

(3)次に同じ反応槽に上記(2)のデイスパージョン

生成物は白色半透明のデイスパージョンで、ポリマー濃度は1.2.3重量%であつた。常法により採取したポリマー粉末は極限粘度 $[\eta] = 0.84$ (dl/g, 35℃、ジメチルアセトアミド溶剤)で、ヨウ素含有量が0.50重量%であつた。

対照例1

内容積36.6ℓのオートクレープに純水15ℓを仕込み、系内をチツ素ガスで充分置換したのち、VdFとHFPの混合モノマー(モル比65:35)1100gを仕込み、攪拌しながら内部温度を80℃に上昇させた。ついでこれに、APS 25.6gを純水100mlに溶かした溶液およびイソペンタン0.2gをチツ素ガスで圧入し、重合を開始させた。同時に、あらかじめ用意された濃度16.1g/ℓのAPS水溶液をAPSの分解量に見合う1ml/分の速度で注入し、系内の未分解APSの濃度を一定に保つた。またイソペンタンを消費量に見合う量、すなわち0.0046g/分の速度で注入し、系内の未反応イソペンタンの濃度を一定に保つた。

重合の進行と共に圧力が低下するので、VdFとHFPの混合モノマー（モル比78:22）を逐次圧入し、反応圧力を12Kg/cm²Gに維持して反応を続け、185分後に加熱、攪拌を停止して系内のモノマーを放出し、反応を停止させた。かくして得られた水性デイスパージョンから共重合体4.760gを取り出し、浸透圧法により数平均分子量を測定したところ70,000であつた。またこの共重合体は140℃におけるムーニー粘度（ML₁₊₂₀）は20、極限粘度〔η〕は0.66であつた。

対照例2

内容積36.6ℓの重合槽に純水15ℓを仕込み、系内をチツ素ガスで充分置換したのち、VdF/HFP/TFE混合単量体（モル比46.5:37.0:16.5）900gを仕込み、攪拌しながら内温を100℃に上昇させた。ついでこれにAPS180gを純水503gに溶解した溶液を1.49ml/minの速度で注入した。

重合の進行とともに圧力が低下するので、Vd

Kg/cm²Gに維持して反応を続け、130分後に加熱、攪拌を停止して系内の単量体を放出し反応を停止させた。

かくして得られた水性乳濁液の濃度は25.2重量%であり、該水性乳濁液の一部から常法により三元共重合体を取り出して極限粘度〔η〕を測定したところ0.89であつた。

対照例4

イソペンタンを2ml使用し、反応時間を6時間とした以外は、参考例6と同様に重合した。生成物はポリマー濃度14重量%の白色デイスパージョンで、これから常法により得られたポリマー粉末は極限粘度〔η〕が0.92（dl/g、35℃、ジメチルアセトアミド溶剤）であつた。

かくして得られたポリマーを評価するにあたり通常のゴム用ロールを使用して配合組成物を作製した。以下その実施例と比較例を示す。

実施例1

下記第1表上欄に示す参考例1の(II)に示されたポリマー100重量部あたりMT-カーボンブラ

特開昭53-125491(12)

F/HFP/TFE混合単量体（モル比65.5:17.0:17.5）を逐次圧入し、反応圧力を10Kg/cm²Gに維持して反応を続け、105分後に加熱、攪拌を停止して系内の単量体を放出し反応を停止させた。

かくして得られた水性乳濁液の濃度は22.0重量%であり、該水性乳濁液の一部から常法により三元共重合体を取り出して極限粘度〔η〕を測定したところ0.61であつた。

対照例3

内容積36.6ℓの重合槽に純水15ℓを仕込み、系内をチツ素ガスで充分置換したのち、VdF/HFP/TFE混合単量体（モル比46.5:37.0:16.5）900gを仕込み、攪拌しながら内温を100℃に上昇させた。ついでこれにAPS69gを純水360mlに溶解した溶液を1.0ml/minの速度で注入した。

重合の進行とともに圧力が低下するので、VdF/HFP/TFE混合単量体（モル比63.5:18.0:18.5）を逐次圧入し、反応圧力を10

ツク20重量部、酸化マグネシウム（低活性）15重量部、α,α'-ビス（1-ブチルパーオキシ）-p-ジイソプロピルベンゼンの炭酸カルシウムで約40%に希釈したパーオキサイド（日本油脂株式会社製：ペロキシモンF-40）5重量部、トリアリルイソシアヌレート3重量部から成る組成物をゴムロールで均一配合し、評価を行なつた。

加硫試験においては各組成物をJSR型キュラストレーターII型によりモールドチャンパー1号振動数6cpm、振巾±3°において第1表に示す温度で加硫試験を行ない、加硫試験曲線より最低粘度（以下 η_{min} と略す）、加硫度（以下 ρ と略す）、誘導時間（以下 T_{10} と略す）、適正加硫時間（以下 T_{90} と略す）、加硫速度（以下 R と略す）を求めた。又試験後の試片の発泡状態により成型可能かどうかの判定を行なつた。成型可能と思われる組成物については1mm厚みを有するシート用と約13mm厚みを有する圧縮永久ひずみ測定用の試験片を所定の金型を使用し特にことわりがない限り160℃×30分間ヒートプレスを用い加

圧下一次加硫を実施し完了後200℃×24時間の二次加硫を行ない、加硫を完結させJISK6301に定められた方法に準じて性質を調べた。尚、100%引張応力を M_{100} 、引張強さを T_B 、伸びを E_B 、圧縮永久ひずみを $C.S$ と略して表示する。

実施例2～15および比較例1～2

ポリマーを第1表上欄に示された各参考例および対照例で得られるポリマーとした以外は、実施例1と同様に操作して第1表に示す結果を得た。

ただし、実施例3、10、13、14、15はそれぞれ以下のような変更において行なった。

実施例3

参考例1の(3)で得られたポリマーを用い、MT-カーボンブラックと酸化マグネシウムを除き、組成物を作製したほかは実施例1と同様に行なった。

実施例10

参考例5の(1)で得られたポリマーと水酸化カルシウム6重量部を用いたほかは実施例1と同様にして評価を行なった。

実施例13

組成物のうちパーオキシドの量を7.5重量部としたほかは実施例12と同様にして評価を行なった。

実施例14

参考例5の(1)と5の(2)で得られたポリマーを50:50の重量割合にブレンド均質化したポリマー100重量部とパーオキシドとして2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサンを2重量部としたほかは実施例12と同様にして評価を行なった。

実施例15

パーオキシドとして2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサンを2.5重量部使用したほかは実施例14と同様にして評価を行なった。

以上の各実施例および各比較例の結果を第1表に示す。

第1表

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ポリマー	参考例1の(1)	1の(2)	1の(3)	2の(3)	2の(1)	3の(2)	5の(3)	4の(2)	* 4の(1)
加硫試験(キュラントメーター)	0.01	0.52	2.00	0.79	0.26	0.13	1.70	0.11	0.01
ν_{min}	2.12	2.75	4.60	2.37	2.14	2.21	4.70	2.37	1.89
T_{10}	25.0	0.70	0.3	0.8	0.9	1.0	0.4	0.90	1.0
T_{90}	16	9.4	10.5	10.0	11.3	9.0	23	6.4	1.70
R	23.4	8.7	10.2	9.2	10.4	8.0	1.9	5.5	1.60
一次加硫	160℃×30分								
二次加硫	200℃×24時間								
M_{100}	38	29	—	30	36	29	—	29	59
T_B	166	264	—	233	189	191	—	199	168
E_B	270	420	—	410	390	470	—	420	290
かたさ	73	71	—	72	74	72	—	72	76
圧縮永久ひずみ(200℃×24時間、25%圧縮)	—	24	—	31	30	27	—	28	32

*は二者のポリマーをブレンド比率50:50(重量)で配合した。

第1表(続き)

実施例	10	11	比較例1	12	13	比較例2	14	15
ポリマー	参考例5の(1)	5の(2)	対照例1	* 5の(1)と(2)	参考例5の(1)と(2)	対照例4	* 5の(1)と(2)	* 参考例5の(1)と(2)
加硫試験(キュラントメーター)	0.01	0.53	0.25	0.19	0.16	0.01	0.15	0.21
ν_{min}	1.48	2.86	0.47	2.30	2.62	0.50	2.10	1.78
T_{10}	1.0	0.8	—	1.0	0.7	—	1.7	0.4
T_{90}	8.0	4.0	—	5.4	7.3	—	1.60	1.8
R	7.0	3.2	—	4.4	6.6	—	1.43	1.4
一次加硫	160℃×30分							
二次加硫	200℃×24時間							
M_{100}	34	59	発得られず。	43	47	発得られず。	40	34
T_B	130	285	—	225	222	—	214	231
E_B	420	270	—	370	350	—	300	320
かたさ	74	75	—	75	76	—	75	74
圧縮永久ひずみ(200℃×24時間、25%圧縮)	—	—	—	—	—	—	—	—

*は二者のポリマーをブレンド比率50:50(重量)で配合した。

第1表の結果から次のようなことが理解される。

(1) 対照例のポリマーを使用する比較例のパーオキサイドの架橋反応性をみると加硫度 ν が小さく発泡のない加硫ゴムシートを作製できないが、本願実施例の場合例外なく加硫度 ν が大きく良好な加硫ゴムを作製できる。

(2) ヨウ素の代わりに臭素を用いて合成された臭素含有ポリマーでみると、対照例1で示されたポリマーに比較すると臭素含有効果が若干認められる程度の加硫度 ν の増加を示すが、ヨウ素を用いた本願実施例に比較するとパーオキサイド加硫は加硫ゴムシートが発泡し実質上効果が乏しいことが判る。

(3) 第一段目で得られたポリマーは低分子量物であるが、加硫度 ν は必要以上にあり、得られた加硫ゴムの100%引張応力値は第二段、第三段で得られた高分子量ポリマーの加硫ゴムより大きい。これはポリマー鎖と共架橋剤又は促進助剤の介在下パーオキサイドによつて三次元化した網目が高度に発達していることを意味するものであり、

従来の知見からは予想し得なかつたことである。

したがつて、パーオキシラジカル源と共架橋剤もしくは助剤の存在で高度に発達した網目を形成し得る。

実施例16~18および比較例3~5

各実施例および比較例において第2表二段目に示すポリマーを用い、第2表三段目の配合組成の組成物をゴムロールで均一配合し、加硫試験温度170℃で前記と同様にして加硫試験を行なうとともにJISK6301に定められた方法に準じてその性質を調べた。その結果を第2表下段に示す。

第 2 表

実施例 No.	16	比較例 3	17	18	比較例 4	比較例 5
ポリマー種類	参考例 5の(2)	対照例 2	参考例 5の(2)	参考例 3の(2)	対照例 3	対照例 1
ポリマー (重量部)	100	100	100	100	100	100
MT-カーボンブラック	20	20	20	20	20	20
酸化マグネシウム(仮活性)	15	15	15	15	15	15
二塩基性亜リン酸鉛	6	6	6	6	6	6
水酸化カルシウム	2	2	2	2	2	2
*ビスフェノールAF	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
**V-4						
***DBU-塩						
加硫度 ν min (kg)	0.11	0.19	0.42	0.11	0.48	0.20
ν (°)	1.99	1.81	$\nu_t = 2.088$	$\nu_t = 0.31$	$\nu_t = 0.32$	$\nu_t = 0.22$
T ₁₀ (分)	0.8	3.1	$\nu_t = 5.336$	$\nu_t = 2.10$	$\nu_t = 2.14$	$\nu_t = 1.30$
T ₉₀ (°)	2.3	9.5	$\nu_t = 10.418$	$\nu_t = 3.13$	$\nu_t = 3.25$	$\nu_t = 2.20$
R (°)	1.5	6.4	$\nu_t = 20.453$	$\nu_t = 3.23$	$\nu_t = 3.67$	$\nu_t = 2.50$
一 次 加 硫 170℃×10分						
二 次 加 硫 200℃×24時間						
物 性	M ₁₀₀ (kg/cm ²)	74	95	40	34	36
T _B (°)	167	162	144	121	137	110
E _B (%)	180	150	210	190	220	190
試験 けたさ (JIS, H ₂)	80	76	73	71	70	73
CS(200℃×24時間後、25%圧縮)						
(%)	13	18	39	40	44	46

* 4,4'-ジヒドロキシジフェニルヘキサフルオロプロパン
 ** 4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンカーバメート
 *** 8-ベンジル-1,8-ジアザバイシクロ(5.4.0)-7-ウンデセン/ニウムクロライド

なお、 ν_t は1分後の加硫度 ν の値を示す。

第2表の結果からは次のようなことが判る。

ヨウ素を含まない比較例3,4,5とヨウ素含有の実施例15,16,17の結果を比較すると、

(1)架橋反応性はヨウ素含有ポリマーの方が著しくすぐれており、加硫ゴムとしての性質もいづれの場合も圧縮永久ひずみ値においてヨウ素含有ポリマーの方がすぐれている。

実施例19

参考例2の(6)、参考例3の(3)、参考例6および対照例4の各ポリマーについて、キュラストメータで160℃における ν_{min} と ν を測定した。ただし、参考例3の(3)、参考例6および対照例4の各ポリマーについては、乳鉢にて配合剤を混合し、180℃で測定した。

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
参考例2の(6)のポリマー	100	100	100	100	—	—	—
参考例3の(3)のポリマー	—	—	—	—	100	—	—
参考例6のポリマー	—	—	—	—	—	100	—
対照例4のポリマー	—	—	—	—	—	—	100
MT-カーボンブラック	—	—	20	20	—	—	—
水酸化カルシウム	—	—	—	6	—	—	—
ペロキシモンF-40	—	5	5	5	8	8	8
トリアリルイソシアヌレート	—	—	3	3	4	4	4
キュラストメータ							
ν_{min}	0.16	0.09	0.07	0.14	0.10	0.05	0.10
ν (30分後の値)	—	0.64	1.81	2.07	0.80	1.07	0.36

(1)では加硫ゴムは得られないが、(2)においては発泡するが、 ν の上昇がみられ、(3)及び(4)に至って著しい上昇が見られる。(4)については、モジュラー100(M_{100})44、 T_B 180、 E_B 310、かたさ74の値であつた。

対照例1によつて得られるポリマーについて同様の内容で効果を調べたが、パーオキサイドのみ

での架橋度 ν 値でみると0.14であつた。ヨウ素の存在によつて架橋効率が数倍に至ることが理解される。

実施例20

参考例2の(1)~(3)を経て(6)で示される内容のポリマーについて評価を行なつた。ポリマー100重量部あたりに対し実施例1で示したパーオキサイドを5重量部配合し、架橋反応と成形を行なつた。透明性のシートを得た。さらに150℃7日間スチーム曝露テストおよび275℃、70時間加熱空気曝露テストを行なつた。

結果を第3表に示す。

実施例21

実施例20の配合生地他に更にトリアリルイソシアヌレート3重量部と水酸化カルシウム6重量部を配合し実施例20と同じ評価を行なつた。結果を第3表に示す。

実施例22

参考例2の(8)によつて得られるポリマー100重量部あたりペロキシモンF-40を2.5重量部

、トリアリルイソシアヌレートを3重量部、MT-カーボンブラックを10重量部配合し、架橋反応性を評価した。架橋反応性の結果を第3表に示す。

実施例23

参考例3の(2)で示されるポリマー及び参考例1の(2)で示されるポリマーについて、ポリマー100重量部当りMT-カーボンブラック20重量部、酸化マグネシウム15重量部、水酸化カルシウム6重量部を配合し、さらに8-ベンジル-1,8-ジシアザバイシクロ(5,4,0)-7-ウンデセインウムクロライド(以下DBU塩と略す)を0.35重量部併用しペロキシモンF-40を5重量部トリアリルイソシアヌレート3重量部存在下評価を行なつた。尚、DBU塩と酸化マグネシウムを用いない場合は参考例3の(2)で得られたポリマーを使用し同様の配合組成物を作製し評価を行なつた。また、ここでは275℃×70時間の条件で加熱空気老化試験を実施した。結果を第3表に示す。

第 3 表

特開昭53-125491(16)

実施例No.	20	21	22	23-1	23-2	23-3
ポリマー	参考例 2-(6)	" 2-(6)	" 2-(6)	" 3-(2)	" 1-(2)	" 3-(2)
加硫試験						
ν _{min}	0.43	0.88	0.70	0.12	0.48	0.05
ν	0.67	1.82	2.63	2.51	3.20	23.9
T ₁₀	1.4	0.6	0.7	0.9	0.6	0.8
T ₉₀	14.4	4.7	9.5	2.5	2.6	2.6
R	13.0	4.1	8.8	1.6	2.0	1.8
一次加硫	160°C×30分	—		160°C×30分		
二次加硫	200°C×2時間	—		200°C×24時間		
常態						
M ₁₀₀	19	42	—	59	59	22
T _B	110	251	—	124	172	178
E _B	740	570	—	240	250	450
かたさ	67	74	—	77	76	70
*						
T _B	137	150	—	—	—	—
E _B	640	480	—	—	—	—
かたさ	69	85	—	—	—	—
重量変化率(%)	+0.1	+2.0	—	—	—	—
**						
M ₁₀₀	15	30	—	61	64	20
T _B	101	91	—	70	98	48
E _B	720	640	—	140	160	500
かたさ	67	75	—	84	89	72

* 150°C×7日スチーム処理後。

** 275°C×70時間加熱空気老化後。